

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-351749

(43)Date of publication of application : 16.12.2004

(51)Int.Cl.

B32B 27/32
B32B 9/00

(21)Application number : 2003-152279

(71)Applicant : TOHCELLO CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.2003

(72)Inventor : TAGUCHI EIICHI

(54) PROPYLENE POLYMER MULTI-LAYER FILM FOR VAPOR DEPOSITION AND MULTI-LAYER VAPOR DEPOSITED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a propylene polymer multi-layer film for vapor deposition which shows improved adhesive properties with an inorganic compound-vapor deposited film, low temperature heat sealing properties, sealing performance and resistance to blocking/ripping without disturbing wettability, and to provide a multi-layer vapor-deposited film.

SOLUTION: The propylene polymer multi-layer film for vapor deposition is composed of a heat fusing layer obtained from a propylene/a-olefin copolymer (A) which shows a peak temperature (Tp) sought from a crystal fusion curve based on DSC being 110 to 140° C and the difference (Te - Ts) between a fusion initiating temperature (Ts) and a fusion ending temperature (Te) being less than 45° C and a vapor-deposited layer obtained from a propylene polymer (B).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-351749

(P2004-351749A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004. 12. 16)

(51) Int. Cl. ⁷

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 9/00

F I

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 9/00

E

1 0 3

A

テーマコード (参考)

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2003-152279 (P2003-152279)

(22) 出願日

平成15年5月29日 (2003. 5. 29)

(71) 出願人 000220099

東セロ株式会社

東京都中央区京橋一丁目3番3号

(72) 発明者 田口 栄一

茨城県猿島郡総和町北利根9番地 東セロ
株式会社内Fターム(参考) 4F100 AA01D AK03A AK03C AK04A AK04B
AK05A AK05B AK07A AK07B AK07C
AK63A AK63B AL01A AL01C AL05A
AL05B BA02 BA03 BA04 BA07
BA10A BA10D EC03A EH20 EH66
EH66B EH66D GB15 JA04A JA04C
JA11A JA11C JB04 JK06 JL00
JL12 YY00A YY00B YY00C

(54) 【発明の名称】 蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及び多層蒸着フィルム

(57) 【要約】

【課題】 無機化合物蒸着膜との密着性、濡れ性を阻害せず、低温ヒートシール性、密封性、ブロッキング性、引裂性が改良された蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及び多層蒸着フィルムを提供する。

【解決手段】 DSCに基づく結晶融解曲線から求められたピーク温度 (T_p) が $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 及び融解開始温度 (T_s) と融解終了温度 (T_e) との差 ($T_e - T_s$) が 45°C 未満のプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) から得られる熱融着層及びプロピレン系重合体 (B) から得られる被蒸着層からなることを特徴とする蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及びその被蒸着層に無機化合物が蒸着されてなる多層蒸着フィルムに関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

DSCに基づく結晶融解曲線から求められたピーク温度 (T_p) が $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 及び融解開始温度 (T_s) と融解終了温度 (T_e) との差 ($T_e - T_s$) が 45°C 未満のプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) から得られる熱融着層及びプロピレン系重合体 (B) から得られる被蒸着層からなることを特徴とする蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム。

【請求項 2】

熱融着層を構成するプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) がエチレン系重合体 (C) を 5 重量% 以下含んでなる請求項 1 記載の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム。

10

【請求項 3】

エチレン系重合体 (C) が、高密度ポリエチレン (D) である請求項 2 記載の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム。

【請求項 4】

被蒸着層を構成するプロピレン系重合体 (B) がエチレン系重合体 (C) を 35 重量% 以下含んでなる請求項 1 記載の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム。

【請求項 5】

エチレン系重合体 (C) が、高密度ポリエチレン (D) 及び／又は線状低密度ポリエチレン (E) である請求項 4 記載の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム。

【請求項 6】

被蒸着層を構成するプロピレン系重合体 (B) が高密度ポリエチレン (D) を 5 重量% 以下及び線状低密度ポリエチレン (E) を 15 ~ 25 重量% の範囲で含んでなる請求項 5 記載の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム。

20

【請求項 7】

被蒸着層を構成するプロピレン系重合体 (B) が高密度ポリエチレン (D) を 5 重量% 以下含んでなる請求項 5 記載の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 の何れかに記載の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの熱融着層と被蒸着層との間に、DSCに基づく結晶融解曲線から求められたピーク温度 (T_p) が $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 及び融解開始温度 (T_s) と融解終了温度 (T_e) との差 ($T_e - T_s$) が 45°C 未満のプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 若しくはプロピレン系重合体 (B) から得られる中間層が積層されてなる蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 の何れかに記載の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの被蒸着層面に無機化合物が蒸着されてなる多層蒸着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は無機化合物蒸着膜との密着性、濡れ性阻害することなく、低温ヒートシール性、密封性が改良された蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及び多層蒸着フィルムに関する。

40

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレンフィルムは、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等のエチレン系重合体から得られるフィルムに比べて、ヒートシール強度、透明性、腰の強さ、耐ブロッキング性、耐熱性等に優れるので、菓子、パン、野菜、麺等の食品、或いはシャツ、ズボン等の衣料品を始めとする日用品等あらゆる分野の製品の包装材料として広く使用されている。さらにポリプロピレンフィルムのガス遮断性、防湿性を向上させる目的で、ポリ塩化ビニリデンをポリプロピレンフィルムの表面にコートしたり、ポリプロピレンフィルムにアルミニウムあるいは酸化アルミニウム等の無機化合物を蒸着することも広く行われ

50

ている。

【0003】

ポリプロピレンフィルムへの蒸着膜の密着性を改良する方法として、さポリプロピレンフィルムにエチレンと炭素量3～6の α -オレフィン0.25～15重量%のランダム共重合体層を形成した上に金属層を形成した複層金属化包装用フィルム（例えば、特許文献1）、アイソタクティシティが高いポリプロピレン層とポリオレフィン系共重合体層からなるポリオレフィン系無延伸フィルムのポリプロピレンフィルム上に無機化合物を蒸着してなるフィルム（例えば、特許文献2）、ポリプロピレンフィルム上にポリエステルウレタン系樹脂からなる被膜層を設けてなるポリプロピレンフィルム（例えば、特許文献3）等種々提案されている。

10

【0004】

【特許文献1】

米国特許4、357、383号公報

【特許文献2】

特開平10-34846号公報公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】

特開2001-54939号公報（特許請求の範囲）

【0005】

しかしながら、ポリプロピレンフィルムの表面にランダム共重合体層等を積層したフィルムは、ランダム共重合体に含まれる低結晶性成分あるいは低分子量成分が蒸着槽内で揮発することにより、密着性が阻害される虞があることから未だ無機化合物膜との密着性が充分とは言えず、又、ポリエステルウレタン系樹脂からなる被膜層を設けることにより密着性は改良されるが、ヒートシール性を持たせるためにポリプロピレンとしてエチレン等の α -オレフィンとのランダム共重合体を用いると、蒸着フィルムを巻き取った状態（ロール状フィルム）で保管している間にランダム共重合体に含まれている低結晶性成分あるいは低分子量成分が表面に染み出し、結果として相対する無機化合物蒸着膜の表面に転写され、蒸着フィルムの品質が低下する虞がある。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、無機化合物蒸着膜との密着性、濡れ性が阻害されずに、低温ヒートシール性、密封性、ブロッキング性、引裂性が改良された蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及び多層蒸着フィルムを得ることを目的として種々検討した。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

本発明は、DSCに基づく結晶融解曲線から求められたピーク温度（ T_p ）が110～140℃及び融解開始温度（ T_s ）と融解終了温度（ T_e ）との差（ $T_e - T_s$ ）が45℃未満のプロピレン・ α -オレフィン共重合体（A）から得られる熱融着層及びプロピレン系重合体（B）から得られる被蒸着層からなることを特徴とする蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及び被蒸着層面に無機化合物が蒸着されてなる蒸着多層フィルムに関する。

40

【0008】

また本発明は、熱融着層を構成するプロピレン・ α -オレフィン共重合体（A）がエチレン系重合体（C）、好ましくは高密度ポリエチレン（D）を5重量%以下含んでなる蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及び被蒸着層面に無機化合物が蒸着されてなる蒸着多層フィルムに関する。

【0009】

また本発明は、被蒸着層を構成するプロピレン系重合体（B）がエチレン系重合体（C）を35重量%以下、好ましくは高密度ポリエチレン（D）を5重量%以下、及び線状低密度ポリエチレン（E）を15～25重量%の範囲で含んでなる蒸着用プロピレン系重合体

50

多層フィルム及び被蒸着層面に無機化合物が蒸着されてなる蒸着多層フィルムに関する。

【0010】

また本発明は、DSCに基づく結晶融解曲線から求められたピーク温度 (T_p) が $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 及び融解開始温度 (T_s) と融解終了温度 (T_e) との差 ($T_e - T_s$) が 45°C 未満のプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) から得られる熱融着層、DSCに基づく結晶融解曲線から求められたピーク温度 (T_p) が $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 及び融解開始温度 (T_s) と融解終了温度 (T_e) との差 ($T_e - T_s$) が 45°C 未満のプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 若しくはプロピレン系重合体 (B) から得られる中間層、及びプロピレン系重合体 (B) から得られる被蒸着層からなる蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及び被蒸着層面に無機化合物が蒸着されてなる多層蒸着フィルムに関する。

10

【0011】

【発明の具体的説明】

プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (A)

本発明に係わるプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、DSCに基づく結晶融解曲線から求められたピーク温度 (T_p) が $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 、好ましくは $115 \sim 130^\circ\text{C}$ 、融解開始温度 (T_s) と融解終了温度 (T_e) との差 ($T_e - T_s$) が 45°C 未満、好ましくは $30 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲にあり、好ましくは融解開始温度 (T_s) とピーク温度 (T_p) との差 ($T_p - T_s$) が 35°C 未満、より好ましくは $25 \sim 34^\circ\text{C}$ の範囲にある。プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) の α -オレフィンの含有量は上記熱融解特性を有する限りとくに制限はされないが、通常は α -オレフィンの含有量は $1.0 \sim 20$ 重量%、より好ましくは $1.5 \sim 15$ 重量% の範囲にある。 α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が例示できる。これらの中では、エチレン及び/又は1-ブテンとのランダム共重合体が好ましい。又、MFR (メルトフローレート; ASTM D-1238 荷重 2160g 、温度 230°C) はフィルムとすることができる限り特に限定はされないが、通常 $0.5 \sim 10\text{g}/10\text{分}$ 、好ましくは $2 \sim 5\text{g}/10\text{分}$ の範囲にある。本発明に係わるプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は通常、分子量分布 (重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比で表される) が $2 \sim 3$ の範囲にある。

20

本発明に係わるプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの熱融着層及び中間層の原料となる。

30

本発明に係わるプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) の上記ピーク温度 (T_p)、融解開始温度 (T_s) 及び融解終了温度 (T_e) は以下の方法で測定した。プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 約 5mg を秤量し、セイコー電子工業株式会社製の示差走査熱量計 (タイプ DSC 220 モジュール) を用いて、昇温速度; $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温し、 200°C で5分間保持した後、降温速度; $100^\circ\text{C}/\text{分}$ で 0°C まで冷却し、再度、昇温速度; $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ まで昇温したときの融解曲線を測定し、かかる融解曲線から、ASTM D3419の方法に習い、融解曲線からピーク温度 (T_p)、融解開始温度 (T_s)、融解終了温度 (T_e) を求めた。尚、本発明では、ASTM D3419に記載の (T_{pml}) を (T_p)、(T_{eim}) を (T_s) 及び (T_{efm}) を (T_e) とした。

40

【0012】

プロピレン系重合体 (B)

本発明に係わるプロピレン系重合体 (B) は、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンと 10 重量% 以下、好ましくは 5 重量% 以下の α -オレフィンとの共重合体、あるいは単独重合体と共重合体との組成物である。 α -オレフィンは、プロピレン以外の通常炭素数 $2 \sim 10$ の α -オレフィンであって、例えば、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等を挙げることができる。これら α -オレフィンの中でも、得られる蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの剛性、耐熱性の面からプロピレン単独重合体が好ましい。かかるプロピレン重合体 (B) は、フィルムとして成形できる限り、特に

50

限定はされないが、MFR（メルトフローレート；ASTM D-1238 荷重2160g、温度230℃）が、通常0.1～100g/10分、好ましくは1～50g/10分の範囲にある。

本発明に係わるプロピレン重合体（B）は、蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの被蒸着層及び中間層の原料となる。

【0013】

エチレン系重合体（C）

本発明に係わるエチレン系重合体（C）は、通常、密度が0.900～0.970g/cm³、好ましくは0.910～0.960g/cm³、MFR（ASTM D1238

荷重2160g、温度190℃）が1～50g/10分、好ましくは10～30g/10分の、エチレンの単独重合体、若しくはエチレンと少量の炭素数が3～10の α -オレフィン、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1とのランダム共重合体で、いわゆる、高圧法低密度ポリエチレン（HP-LDPE）、直鎖状あるいは線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）と呼ばれているエチレンを主体とした重合体である。これらエチレン系重合体（C）は、単一の重合体であっても、二種以上のエチレン系重合体との組成物（混合物）であってもよい。

【0014】

高密度ポリエチレン（D）

本発明に係わる高密度ポリエチレン（D）は、前記エチレン系重合体（C）の範疇に含まれる重合体で、密度が0.940～0.970g/cm³、好ましくは0.950～0.968g/cm³、MFR（ASTM D1238 荷重2160g、温度190℃）が1～50g/10分、好ましくは10～30g/10分の、エチレンの単独重合体、若しくはエチレンと少量の炭素数が3～10の α -オレフィン、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1とのランダム共重合体である。

【0015】

線状低密度ポリエチレン（E）

本発明に係わる線状低密度ポリエチレン（E）は、前記エチレン系重合体（C）の範疇に含まれる重合体で、密度が0.900～0.935g/cm³、好ましくは0.910～0.930g/cm³、MFR（ASTM D1238 荷重2160g、温度190℃）が1～50g/10分、好ましくは10～30g/10分の、エチレンと少量の炭素数が3～10の α -オレフィン、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1とのランダム共重合体である。さらにかかる線状低密度ポリエチレンとしては、分子量分布（重量平均分子量：Mw、と数平均分子量：Mn、との比：Mw/Mnで表示）が通常1.5～4.0、好ましくは1.8～3.5の範囲にある。このMw/Mnはゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって測定できる。

又、線状低密度ポリエチレン（E）は、示差走査熱量計（DSC）の昇温速度10℃/分で測定した吸熱曲線から求めた鋭いピークが1個ないし複数個あり、該ピークの最高温度、すなわち融点が通常70～130℃、好ましくは80～120℃の範囲にある。

上記のような線状低密度ポリエチレン（E）は、シングルサイト触媒を用いた従来公知の製造法により調整することができる。たとえば線状低密度ポリエチレン（E）は、遷移金属のメタロセン化合物を含む触媒を用いて調整することができる。このメタロセン化合物を含む触媒は、（a）遷移金属のメタロセン化合物と、（b）有機アルミニウムオキシ化合物と、（c）担体とから形成されることが好ましく、さらに必要に応じて、これらの成分と（d）有機アルミニウム化合物および／または有機ホウ素化合物とから形成されてもよい。

なお、このようなメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒、および触媒を用いた線状低密度ポリエチレン（E）の調整方法は、たとえば特開平8-269270号公報に記

10

20

30

40

50

載されている。

【0016】

プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) の製造方法

本発明に係わるプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は種々公知の方法、例えば、典型的には固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分から形成される触媒、あるいはこれら両成分および電子供与体から形成される触媒を用いて製造することができる。

【0017】

固体状チタン触媒成分としては、各種方法で製造された三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物、あるいはマグネシウム、ハロゲン、電子供与体、好ましくは芳香族カルボン酸エステルまたはアルキル基含有エーテルおよびチタンを必須成分とする、比表面積が好適には $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の担体付チタン触媒成分が挙げられる。特に後者の担体付触媒成分を用いて製造された重合体が好適である。

有機金属化合物触媒成分としては、有機アルミニウム化合物が好適であり、具体的には、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドなどが挙げられる。これらの化合物のうち、好適な有機金属化合物触媒成分は、使用する上記チタン触媒成分の種類によって異なる。

電子供与体は、窒素、リン、イオウ、酸素、ケイ素、ホウ素などを含む有機化合物であり、好適な具体例としては、これらの元素を有する有機エステル、有機エーテルなどを挙げることができる。

担体付触媒成分を用いた重合体の製造方法に関しては、たとえば特開昭50-108385号、特開昭50-126590号、特開昭51-20297号、特開昭51-28189号、特開昭52-151691号などの各公報に開示されている。

【0018】

本発明に係わるプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、特にはシングルサイト触媒を用いて製造することができる。シングルサイト触媒は、活性点が均一（シングルサイト）である触媒であり、例えばメタロセン触媒（いわゆるカミンスキー触媒）やブルックハート触媒などがあげられる。例えばメタロセン触媒は、メタロセン系遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物および上記メタロセン系遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物とからなる触媒であり、無機物に担持されていてもよい。

前記メタロセン系遷移金属化合物としては、例えば特開平5-209014号、特開平6-100579号、特開平1-301704号、特開平3-193796号、特開平5-148284号、特開2000-20431号等に記載された化合物などがあげられる。有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウム、または鎖状あるいは環状アルミノキサン等があげられる。上記鎖状あるいは環状アルミノキサンは、アルキルアルミニウムと水とを接触させることにより生成される。例えば重合時にアルキルアルミニウムを加えておいて、後で水を添加するか、あるいは錯塩の結晶水または有機、無機化合物の吸着水とアルキルアルミニウムとを反応させることにより得られる。

【0019】

前記メタロセン系遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物は、例えば特表平1-501950号、特開平3-207704号、特開2002-20431号等に記載された化合物などがあげられる。シングルサイト触媒を担持させる前記無機物としては、シリカゲル、ゼオライト、珪藻土等があげられる。重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等があげられる。これらの重合はバッチ法であっても連続法であっても良い。重合条件は通常、重合温度； $-100 \sim +250^\circ\text{C}$ 、重合時間；5分～10時間、反応圧力；常圧～ $300 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ （ゲージ圧）である。

【0020】

蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム

本発明の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムは、DSCに基づく結晶融解曲線から求

10

20

30

40

50

められたピーク温度 (T_p) が $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 及び融解開始温度 (T_s) と融解終了温度 (T_e) との差 ($T_e - T_s$) が 45°C 未満のプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) から得られる熱融着層及びプロピレン系重合体 (B) から得られる被蒸着層からなる多層フィルムである。

熱融着層を構成するプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) にエチレン系重合体 (C)、より好ましくは高密度ポリエチレン (D) を 5 重量% 以下、より好ましくは 1 ~ 3 重量% 含ませておくと、蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム成形時に、フィルムへのロール跡の発生を抑制でき、成形直後でのフィルムのスリップ性、ブロッキング性が改良され、且つ、得られる蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの剛性、耐熱性が向上し蒸着加工時、更には蒸着されたフィルムのブロッキング性やロール上に巻いた場合の巻き絞まり等がより改良され、製品としての品質が改良される。

10

被蒸着層を構成するプロピレン系重合体 (B) にエチレン系重合体 (C)、より好ましくは高密度ポリエチレン (D) を 5 重量% 以下、より好ましくは 1 ~ 3 重量% 含ませておくと、無機化合物を蒸着した際の密着性をより強くすることができ、また、得られる蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの剛性、耐熱性が向上し蒸着加工時、更には蒸着されたフィルムのブロッキング性やロール上に巻いた場合の巻き絞まり等がより改良され、製品としての品質が改良される。

また、他の態様として、被蒸着層を構成するプロピレン系重合体 (B) にエチレン系重合体 (C) を 35 重量% 以下、より好ましくは 5 ~ 35 重量%、さらに好ましくは 15 ~ 30 重量% 含ませておくと、無機化合物を蒸着した際の密着性をより強くすることができる。かかるエチレン系重合体 (C) として特に、高密度ポリエチレン (D) を 0.5 ~ 5 重量%、より好ましくは 1 ~ 4 重量% 及び線状低密度ポリエチレン (D) を 15 ~ 25 重量% 加えておくと、得られる蒸着用プロピレン系重合体フィルムの剛性、耐熱性が向上し蒸着加工時更には蒸着されたフィルムのブロッキング性やロール上に巻いた場合の巻き絞まり等がより改良され、製品としての品質がより改良され、また、得られる蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの被蒸着層面に無機化合物を蒸着した際の常温時の密着性がより強く改良される。

20

【0021】

本発明の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムには、前記プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) から得られる熱融着層と前記プロピレン系重合体 (B) から得られる被蒸着層との間に、DSC に基づく結晶融解曲線から求められたピーク温度 (T_p) が $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 及び融解開始温度 (T_s) と融解終了温度 (T_e) との差 ($T_e - T_s$) が 45°C 未満のプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 若しくはプロピレン系重合体 (B) から得られる中間層を設けておいてもよい。

30

かかる中間層としては、例えば、柔軟性に富んだ蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムを得るには、中間層としてプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 層を、剛性が求められる蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムを得るには、中間層としてプロピレン系重合体 (B) 層を設ける等、用途に応じ中間層に用いる重合体を選択することにより、得られる多層フィルムの品質や加工性などを改良できる。

本発明の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの厚さは用途に応じて種々選択され得るが、熱融着層と被蒸着層の二層フィルムの場合、通常、熱融着層が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、被蒸着層が $9 \sim 400 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $19 \sim 99 \mu\text{m}$ で、全体の厚さが $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある。又、多層フィルムが、熱融着層、中間層及び被蒸着層の三層フィルムの場合、通常、熱融着層が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、中間層が $8 \sim 498 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $18 \sim 98 \mu\text{m}$ 、被蒸着層が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ で、全体の厚さが $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある。

40

【0022】

本発明の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムは公知の種々公知のフィルム成形方法を採用し得る。熱融着層の原料としてプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) に高密度

50

ポリエチレン (D)、線状低密度ポリエチレン (E) 等のエチレン系重合体 (C) を添加した組成物を、被蒸着層の原料としてプロピレン系重合体 (B) に高密度ポリエチレン (D) 等のエチレン系重合体 (C) を添加した組成物を用いる場合は、蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム成形する前に、予め所定の範囲で各重合体成分を混合、熔融混練して得た組成物を用意しておいてもよいし、プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 若しくはプロピレン系重合体 (B) とその他の重合体を所定量計量して直接フィルム成形機に投入してもよい。二層あるいは三層フィルムを得る方法としては二層あるいは三層構造の多層ダイを用いて共押出し成形による方法が最も好ましい。

本発明の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムは蒸着層面及び／又はラミネート面に、無機化合物、基材層との接着性を改良するためにコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、プライマーコート処理等の表面処理を行っておいてもよい。

10

【0023】

多層蒸着フィルム

本発明の多層蒸着フィルムは、前記蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの被蒸着層上に、無機化合物を蒸着してなるフィルムである。かかる無機化合物としては、アルミニウム及び亜鉛等の金属、クロム、亜鉛、コバルト、アルミニウム、錫及び珪素等の無機酸化物、窒化物、酸化インジウム錫、チタン酸鉛等が挙げられる。

無機化合物の薄膜を蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの被蒸着層上に形成させる方法としては、化学蒸着 (CVD)、低圧CVD及びプラズマCVD等の化学蒸着法、真空蒸着 (反応性真空蒸着)、スパッタリング (反応性スパッタリング) 及びイオンプレーティング (反応性イオンプレーティング) 等の物理蒸着法 (PVD)、低圧プラズマスプレイ及びプラズマスプレイ等のプラズマスプレイ法とが例示できる。

20

形成される無機化合物の薄膜の厚さは、通常50～5000Å、好ましくは100～2000Åの範囲である。5000Åを越えると耐屈曲性が低下するとなる虞があり、一方、50Å未満では十分な耐ガスバリア性が得られない虞がある。

【0024】

本発明の多層蒸着フィルムは、そのまま包装用フィルムとして用いることもできるが、他のフィルム基材と積層してもよい、かかるフィルム基材としては、熱可塑性樹脂からなるシート状またはフィルム状の基材が挙げられる。かかる熱可塑性樹脂としては、種々公知の熱可塑性樹脂、例えば、ポリオレフィン (ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリブテン等)、ポリエステル (ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、ポリアミド (ナイロン-6、ナイロン-66、ポリメタキシレンアジパミド等)、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アイオノマー、あるいはこれらの混合物等を例示することができる。これらのうちでは、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等、延伸性、透明性が良好な熱可塑性樹脂が好ましい。又、かかる熱可塑性樹脂フィルムからなる基材は、無延伸フィルムであっても、延伸フィルムであっても良い。中でも、二軸延伸フィルムが剛性、透明性等に優れているので好ましい。

30

又、フィルム基材の片面あるいは両面に、無機化合物との接着性を改良するために例えば、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、アンダーコート処理、プライマーコート処理、フレイム処理等の表面活性化処理を行っておいてもよい。フィルム基材の厚さは、通常5～50μm、好ましくは9～30μmの範囲にある。フィルム基材は必要に応じて印刷を施しておいてもよい。

40

【0025】

【発明の効果】

本発明の蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムは、特定のプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (A) から構成されているので、従来のプロピレン系ランダム共重合体に比べて、非晶性成分あるいは低分子量成分等の揮発成分が少ないので、蒸着槽内の汚れが少なく、無機化合物蒸着膜との密着性及び濡れ性等を阻害しない。

50

本発明の多層蒸着フィルムは、上記特性に加え、低温ヒートシール性、耐ブロッキング性、引裂き性が良好である。

本発明の多層蒸着フィルムは、かかる特徴を活かして、スナック菓子、キャンディー、クッキー、冷凍食品、パン、野菜、麺等の食品、或いはシャツ、ズボン等の衣料品を始めとする日用品等あらゆる分野の製品の包装材料として広く使用出来る。

【0026】

【実施例】

次に本発明を、実施例を通して説明するが、本発明はそれら実施例によって限定されるものではない。

【0027】

本発明における各種試験法および評価法は次の通りである。

なお、ヒートシール強度、アルミニウム密着強度の評価を行なう前に、実施例及び比較例で得られた多層蒸着フィルムの蒸着面に、厚さ $25\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムをエステル系接着剤ドライラミネーションにより積層し、 $40^\circ\text{C}\times 48$ 時間エージングして、測定用の積層フィルムを用意した。

(1) ヒートシール強度 ($\text{N}/15\text{mm}$)

測定用の積層フィルムの熱融着層面を重ね合せ、所定の温度で、幅 10mm のシールバーにより、 0.2MPa の圧力で 0.5 秒間、上部シールバー温度を所定の温度、下部シールバー温度は 70°C 一定状態で、フィルムの流れ方向に対して直角方向にヒートシールした後放冷した。これから 15mm 幅の試験片を切り取りクロスヘッド速度 $300\text{mm}/\text{分}$ でヒートシール部を剥離し、その強度をヒートシール強度とした。

(2) アルミニウム密着強度 ($\text{g}/15\text{mm}$)

測定用の積層フィルムの熱融着層に二軸延伸ポリプロピレンフィルムからなるテープを貼り、所定の温度で、幅 10mm のシールバーにより、 0.2MPa の圧力で 0.5 秒間、上部シールバー温度を所定の温度、下部シールバー温度は 70°C 一定状態で、フィルムの流れ方向に対して直角方向にヒートシールバーを用いて熱を加えた後放冷した。これから 15mm 幅の試験片を切り取りクロスヘッド速度 $300\text{mm}/\text{分}$ でT型剥離法により、熱を加えた部分のアルミニウム蒸着層と多層フィルムとの間を剥離したときの強度を測定し、アルミニウム密着強度とした。

(3) 幅方向 (TD) の易引裂性強度 (N)

易引裂性強度を測定する前に、予め多層フィルムを 38°C オープン中で 15 時間エージングした後放冷した。フィルムの蒸着加工を施さないフィルムから幅方向 (TD) $65\text{mm}\times$ 流れ方向 (MD) 50mm 幅の短冊状の試験片を 5 枚切り取る。株式会社東洋精機製作所製の軽荷重引裂試験機を用い、フルスケール 1.96N 条件で引裂強度を $n=5$ で評価し、平均値を易引裂強度力 (N) とした。フルスケール 1.96N 条件で引き裂けない場合は 1.96N 以上とした。

(4) ブロッキング性 ($\text{N}/5.2\text{cm}^2$)

ブロッキング性を測定する前に、予め多層フィルムを 38°C のオープン中で 15 時間エージングした後放冷した。蒸着加工を施さないフィルムから $20\text{mm}\times 100\text{mm}$ 幅の短冊状の試験片を切り取り、熱融着性面を重ね合せたものを 5 個ずつ作製し、試験片の中央付近で十字方向に直角に市販のプレパレートではさむ。試験片とプレパレートが重なった 5.2cm^2 の面積部分に 4kg の荷重を掛け、所定の温度条件で 2 日間エージングした後、放冷する。その後熱融着層面を重ね合せたものをクロスヘッド速度 $300\text{mm}/\text{分}$ で剪断剥離を行い、最大強度をブロッキング力とした。ブロッキング力を $n=5$ で評価し、平均値をブロッキング力 ($\text{N}/5.2\text{cm}^2$) とした。

【0028】

実施例及び比較例で使用した重合体は次の通りである。

(1) プロピレン・エチレンランダム共重合体 (PER)

エチレン含有量: 3.1 重量%、 T_s : 94.0°C 、 T_p : 126.6°C 、 T_e : 131.4°C 、 $T_e - T_s$: 37.4°C 、 $T_p - T_s$: 32.6°C 、 M_w/M_n : 2.7 及びM

10

20

30

40

50

FR : 7 g / 10 分 (230℃)。

(2) プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体 (PEBR)

エチレン含有量 : 2.2 重量%、1-ブテン含有量 : 2.0 重量%、 T_s : 95.4℃、 T_p : 139.3℃、 T_e : 150.3℃、 $T_e - T_s$: 54.9℃、 $T_p - T_s$: 43.9℃、 M_w / M_n : 3.9 及び MFR : 7 g / 10 分 (230℃)。

(3) 高密度ポリエチレン (HDPE)

密度 : 0.965 g / cm³、 T_m : 135℃、MFR : 17.0 g / 10 分 (190℃)。

(4) 線状低密度ポリエチレン (LL)

密度 : 0.920 g / cm³、 T_m : 120℃、MFR : 8.0 g / 10 分 (190℃) 10

(5) プロピレン単独重合体 (PP)

融点 : 160℃、MFR : 7.0 / 10 分 (230℃)

【0029】

実施例 1

熱融着層として、PER : 97.6 重量% 及び HDPE : 2.4 重量% とをドライブレンドしたプロピレン系重合体組成物を、中間層として、PP : 100 重量% を、被蒸着層として PP : 97.2 重量% 及び HDPE : 2.8 重量% を、を夫々用意して別個の押出機に供給し、Tダイ法によって熱融着層 / 中間層 / 被蒸着層からなる三層共押出積層フィルムで、被蒸着層にライン上で直接コロナ処理を直後で 40 dyn / cm 以上処理して、蒸着 20

用プロピレン系重合体多層フィルムを得た。フィルムの総厚は 25 μm で、各層の厚みは熱融着層 : 中間層 : 被蒸着層 = 3.5 μm : 18.5 μm : 3.0 μm であった。

抵抗加熱方式ベルジャー型蒸着装置 (真空機工社製、小型真空蒸着装置 VPC-260) を用い、得られた蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの蒸着層上にアルミニウムの厚みが約 450 Å になるように蒸着し、多層蒸着フィルムを得た。

得られた蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及び多層蒸着フィルムを前記記載の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

【0030】

比較例 1

実施例 1 に代えて、熱融着層として PEBR : 97.6 重量% 及び HDPE : 2.4 重量% とをドライブレンドしたプロピレン系重合体組成物を、中間層として PP : 100 重量% を、被蒸着層として PP : 97.2 重量% 及び HDPE : 2.8 重量% をドライブレンドしたプロピレン系重合体組成物を夫々用意して別個の押出機に供給し、Tダイ法によって熱融着層 / 中間層 / 被蒸着層からなる三層共押出積層フィルムで、蒸着層にライン上で直接コロナ処理を直後で 40 dyn / cm 以上処理して、蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムを得る以外は、実施例 1 と同様に行い、蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及び多層蒸着フィルムを得た。結果を表 1 に示す。 30

【0031】

実施例 2

熱融着層として、PER : 97.6 重量% 及び HDPE : 2.4 重量% とをドライブレンドしたプロピレン系重合体組成物を、中間層として、PER : 100 重量% を、被蒸着層として PP : 78.0 重量% 及び LL : 20.0 重量%、HDPE : 2.0 重量% を、を夫々用意して別個の押出機に供給し、Tダイ法によって熱融着層 / 中間層 / 被蒸着層からなる三層共押出積層フィルムで、被蒸着層にライン上で直接コロナ処理を直後で 40 dyn / cm 以上処理して、蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムを得た。フィルムの総厚は 20 μm で、各層の厚みは熱融着層 : 中間層 : 被蒸着層 = 2.8 μm : 14.8 μm : 2.4 μm であった。 40

抵抗加熱方式ベルジャー型蒸着装置 (真空機工社製、小型真空蒸着装置 VPC-260) を用い、得られた蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムの蒸着層上にアルミニウムの厚みが約 450 Å になるように蒸着し、多層蒸着フィルムを得た。 50

得られた蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及び多層蒸着フィルムを前記記載の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0032】

比較例2

実施例2に代えて、熱融着層としてPEBR:97.6重量%及びHDPE:2.4重量%とをドライブレンドしたプロピレン系重合体組成物を、中間層としてPEBR:100重量%を、被蒸着層としてPP:78.0重量%及びLL:20.0重量%、HDPE:2.0重量%をドライブレンドしたプロピレン系重合体組成物を夫々用意して別個の押出機に供給し、Tダイ法によって熱融着層／中間層／被蒸着層からなる三層共押出積層フィルムで、蒸着層にライン上で直接コロナ処理を直後で40dyn/cm以上処理して、蒸着用プロピレン系重合体多層フィルムを得る以外は、実施例2と同様に行い、蒸着用プロピレン系重合体多層フィルム及び多層蒸着フィルムを得た。結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

項目	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
熱融着層	重合体:重量% PER:97.6 HDPE:2.4	PEBR:97.6 ←	PER:97.6 HDPE:2.4	PEBR:97.6 ←
中間層	重合体:重量% PP:100 PP:97.2 HDPE:2.8	PP:100 ← ←	PER:100 PP:78 HDPE:2 L-L:20	PEBR:100 ← ← ←
被蒸着層	重合体:重量% 重合体:重量%	—	—	—
ヒートシール強度	ヒートシール温度(°C)			
	120	12.8	12.0	0.1
	125	14.3	12.4	5.3
	130	16.4	13.1	11.1
	135	17.5	14.3	12.5
7μm密着強度	140	18.1	15.6	13.2
	常温	50	75	77
	ヒートシール温度(°C)	125	21	22
	130	19	21	21
	135	21	23	23
易引裂き強度	140	21	20	21
	145	20	19	21
	幅方向(TD)	—	0.85	1.96以上
耐ブロッキング性	I-シグ温度(°C)			
	40°C×2日	—	0.8	1.7
	45°C×2日	—	1.0	5.1

【0034】

表1に示した結果から、本発明のプロピレン・α-オレフィン共重合体(A)から得られる熱融着層を有する多層蒸着フィルム(実施例1、2)は、従来のプロピレン・α-オレフィン共重合体から得られる熱融着層を有する多層蒸着フィルム(比較例1、2)に比べ、低温ヒートシール性、易引裂き性及び耐ブロッキング性に優れていることが明らかである。